



TITLE:

# 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

AUTHOR(S):

飯島, 俊一郎

---

CITATION:

飯島, 俊一郎. 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報) . 物理化学の進歩 1933, 7(1): 3-23

ISSUE DATE:

1933-08-18

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45958>

RIGHT:

# Sorption of Hydrogen in Reduced Nickel

by Toshiichiro Iishima

## Abstract

### From the 1st Report

1) When hydrogen is enclosed in a vessel with reduced nickel, as has been desorbed, the pressure of the hydrogen decreases rapidly at first and then begins to decrease slowly and goes on decreasing thus for several dozen hours. In the sorption experiments hitherto reported, a few of the authors indicate clearly how far such decrease in the pressure was measured by hours, but many regard the decrease in the measured pressure as due to adsorption alone.

The present author, considering all the possible causes of such decrease in the pressure, found there were six, and having tested these six experimentally, adopted two as the efficient causes — adsorption and diffusion into the nickel — and rejected the other four.

2) To find the amount of adsorption that takes place, as distinguished from diffusion, the relation between the sorption and the square root of the time in hours was represented graphically (Fig. 4), the reduced nickel being assumed to be in a state in which it is possible to apply Ward's formula<sup>1)</sup> ( $\text{Sorption} \propto \sqrt{\text{Time}}$ ) for hydrogen diffusion. As may be seen in the figure, the first part of this graphic relation is represented by a curve, and the latter part by a straight line. The author therefore considered from the figure that adsorption and diffusion

1) Proc. Roy. Soc. London, A 313, 522 (1931).

## ( 4 ) Sorption of Hydrogen in Reduced Nickel by Toshiichiro Iishima

took place together in the curved part up to the point where the straight line begins and from there diffusion alone continued to act. The true amount of hydrogen adsorbed was taken as the total minus the diffusion, the amount of which could be obtained by the extrapolation of the straight line to the axis of sorption.

Fig. 6 represents the isothermal lines of adsorption obtained by the above method with reduced nickel gained from 5.4062 gms. of nickel oxide. These isotherms coincide exceedingly well with Freundlich's formula of adsorption.

3) From these isothermal lines, the adsorption heat of hydrogen was calculated with Crapayron's formula, the mean value being found to be 16350 cal.

4) After the reduced nickel has been brought in contact with a small quantity of air, the isotherms for 200°, 150° and 100° C were again found, and then the mean value of the adsorption heat was calculated by the same method as the foregoing and found to be 6497 cal. From this fact it will be understood that oxygen spoils the most active part of nickel.

## From the 2nd Report

## Adsorption of Hydrogen at Low Temperatures

1) By the same method as in the first report, the quantities of hydrogen adsorbed in the reduced nickel gained from 5.553 gms. of nickel oxide were measured at 100°, 50°, 19°, 0°, -45.2°, -78.5°, -112° and -183.5°C, special care being taken in the measurements at the low temperatures and isothermal lines drawn. Nearly all these lines coincide with Freundlich's formula of adsorption, but those under -45.2°C are composed of two kinds of adsorptions and do not agree with Freundlich's formula.

Sorption of Hydrogen in Reduced Nickel by Toshiichiro Iishima ( 5 )

---

2) The isotherm at 19°C shows no special figure as compared with the others, so it is clear that there is a fault in N. Nikitin's report, which does not include the measurements at low temperatures, in spite of his statement that the isotherm at 19°C has no relation with the pressure because hydrogen makes here a compound with nickel.

3) From these isotherms, the isobars were made as in Fig. 7 to find the maximum and the minimum.

4) In a treatise of Benton and White<sup>1)</sup>, the isotherm of adsorption at 183°C goes extremely zigzag, and it looks as if there were some defect in their method of experiment. The author took special care with the isothermal line at this temperature and obtained a smooth curve.

#### From the 3rd Report

#### Heat Treatment of Reduced Nickel and its Relation with the Sorption Velocity and the Quantity of Hydrogen

1) With the reduced nickel obtained from 20.7344gms. of nickel oxide at 280°C, the sorption velocity and the quantity adsorbed were measured the constant pressure of 20.30 cms., and then the same experiments were repeated with the same sample after one hour's heat treatment at 300°, 350°, 400°, 450° and 500°C respectively. The relation between this heat treatment and quantities absorbed is represented in Fig. 4.

2) The time required to reach the equilibrium of adsorption by the method described in the last report was observed to be shortened by heating.

---

1) Z. Anorg.Chem. 154. 130 (1926)

2) J. Amer. Chem. Soc. 52, 2325 (1932).

( 6 ) Sorption of Hydrogen in Reduced Nickel by Toshiichiro Iishima

---

3) It was observed that the diffusion velocity of hydrogen has no relation with the heating of the nickel.

## 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

飯島俊一郎

或る氣體反應が固體の觸媒に依つて促進される時、觸媒に吸着される氣體の量と、其の觸媒の該反應に於ける活性との間に、數量的關係は認められて居ない様であるが、<sup>1)</sup> かくの如き接觸作用は、吸着があつて始めて起り得るものであることは明かである。従つて接觸作用の機構を研究するには、先づ觸媒の吸着、並びに吸着に伴つて起る熱力學的現象を、明かにすることが必要である。又觸媒の活性がこれを作る方法、或ひは其の後の處理に依つて如何に異なるか等の研究も、吸着現象を基としてなされることが多い。それ故に従來此の吸着に就て爲された研究は甚だ多く、唯還元ニッケルの水素吸着に就て、比較的新しいもののみを集めて見ても其の數は少なくない<sup>2)</sup>のである。

けれども個々の研究は皆特有の思考と方法とに依つて試みられてゐるために、

---

|                     |                     |     |              |
|---------------------|---------------------|-----|--------------|
| 1) Pease,           | J. Am. Chem. Soc.   | 45  | 2296. (1923) |
| Taylor,             | J. Phys. Chem.      | 28  | 921. (1924)  |
| Sabatschka, Moses,  | Ber.                | 60  | 786. (1927)  |
| Griffin,            | J. Am. Chem. Soc.   | 49  | 2136. (1927) |
| 2) Mayer, Altmayer, | Ber.                | 41  | 3062. (1908) |
| Sieverts,           | Z. Phys. Chem.      | 77  | 591. (1911)  |
| Gauger, Taylor,     | J. Am. Chem. Soc.   | 45  | 920. (1923)  |
| Taylor, Burns,      | J. Am. Chem. Soc.   | 43  | 1273. (1921) |
| Russell, Taylor,    | J. Phys. Chem.      | 23  | 1325. (1925) |
| Lazier, Adkins,     | J. Phys. Chem.      | 30  | 356. (1926)  |
| Nikitin,            | Z. Anorg. Chem.     | 154 | 130. (1926)  |
| Benton, White,      | J. Am. Chem. Soc.   | 52  | 2325. (1930) |
| Benton, White,      | J. Phys. Chem.      | 35  | 1784. (1931) |
| Benton, White,      | J. Am. Chem. Soc.   | 53  | 3301. (1931) |
| Magnus, Klar,       | Z. Physik. Chem. A. | 161 | 241. (1932)  |

---

## ( 8 ) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

其れ等相互の連絡少く、従つて此の問題に就ては未だ明かにされて居ない部分が甚だ多い。著者は幾分なりとも此の問題を明かにする材料を得んがために此の實驗に着手した。

## 〔I〕 實 驗 装 置

(1) 容 器 容器は堀場先生御考案の壓力指示計<sup>1)</sup>を有するパイレックス・ガラス製の 30—50 c.c. 容量のものを用ひた。此の容器から水素が擴散に依つて失れるか否かに就て、豫備實驗を行つた結果に據れば、300° に於て水素の壓が 1 氣壓以下なる場合には 20 時間を経過するも、認め得べき程度の壓の減少がなかつた。

(2) 電気爐 セメント製の圓筒に二本のニクロム線を巻き、各の抵抗を加減して所要の溫度近く迄熱する。此のセメント製圓筒の中には、肉厚の眞鍮製圓筒を入れ、此の眞鍮製圓筒の外側には溫度調節器のリレーに連つたニクロム線を巻く。此の裝置に依つて眞鍮製圓筒の内側の溫度を、 $\pm 1^\circ$  或ひは  $\pm 2^\circ$  の範圍に於て、任意一定に保ち得た。

(3) 活 栓 活栓に使用したグリースの蒸氣壓は 30° に於て 0.001 mm. 以下である。又實驗中に空溫以上に熱せられる恐れある活栓には壓搾空氣を吹きつけてこれを避けた。

## 〔II〕 實 驗 試 料

(1) 還元ニッケル Kahlbaum 會社製のコバルトを含まざる純硝酸ニッケルを、パイレックス・ガラスの器中に於て、穩かに加熱脱水し、次に 300° に 30 時間加熱して酸化ニッケルとなし、ニトロンを用ひて硝酸根を含まないことを確めた後、水素を通じて還元した。還元の溫度と時間は各實驗毎に附記することにする。水素を通ずる割合は流速計を用ひて調節し、毎分約 17 c.c. 即ち毎時約 1 立とした。

1) 本誌 1 269. (1927)

## (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報) (9)

(2) 水 素 水素は 30% の純苛性ソーダ溶液を白金陰極とニッケル陽極との間に、蓄電池よりの直流を用ひて電解して造り、これを約 400° に熱した白金石綿の中を通し、次にソーダ石灰及び五酸化磷を以て精製した。

## 〔III〕 水素吸収の速度

(1) 水素吸収量の計算 還元ニッケルに吸収された水素の量を知るには、還元ニッケルの容器内に始め導き入れた量と、容器内に残つて居る氣體水素の量との差を求めればよい。

けれども容器には粉末状の還元ニッケルが入れてあるから、其の空間の大きさは簡単に知ることができない。のみならず容器には活栓があるから其の全體を爐の中に入れることは不可能で、毛管部を空氣中に出してあるから、此の毛管内の温度は爐の温度から室温迄次第に低下して居る。それ故容器内に残つて居る氣體水素の量を知るには次の如き方法を探らなければならない。

今  $n$  モルの氣體を入れた器の壓が  $p$  で、其の器の  $v_1, v_2, v_3, \dots$  等の容積が、夫々  $T_1, T_2, T_3, \dots$  なる温度にあるものとすれば、完全氣體の法則から

$$pv_1 = n_1 RT_1$$

$$pv_2 = n_2 RT_2$$

$$pv_3 = n_3 RT_3$$

$$\text{故に } p \left( \frac{v_1}{T_1} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{v_3}{T_3} + \dots \right) = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) R$$

$$\text{依つて } n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n \text{ とすれば } p \sum \frac{v}{T} = nR \dots\dots\dots (1)$$

依爐の温度を一定に保ち、室温も一定であれば  $\sum \frac{v}{T}$  は容器内にある氣體の種類に関係なく一定である。故に還元ニッケルに無關係な氣體の既知量を入れて、爐の温度が 50°, 100°, ……等なる時の壓を測定すれば、(1) 式からそれ等の温度に於ける  $\sum \frac{v}{T}$  を知ることができる。次に此の中に水素を入れた際に、吸収されずに残つて居る氣體水素のモル数は爐の温度と其の時の壓とを知れば同じ式から容易に算出することができる。此の  $\sum \frac{v}{T}$  を求める 實驗をなす 際に還元



## (10) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

ニッケルに無関係な氣體として選んだものは窒素である。

(2) 水素吸着の速度 脱着した還元ニッケルを一定容積の器中に置き、これに水素を送つて密閉すれば、水素が吸収されて其の壓は時間の経過と共に次第に減少する。(第1表)

TABLE I.

試料……20.7344 g. の酸化ニッケルを還元したもの。

還元温度は 230°, 時間は 41 時間。

脱着……230° にて 1 時間。

吸収温度……0°,  $\log \sum \frac{p}{T} = 1.28688$ .

| 時 間(分) | 時間(分)の平方根 | 壓 (cm.) | 水 素 吸 收 量<br>(c.c.)(N.T.P.にて) |
|--------|-----------|---------|-------------------------------|
| 0      | 0         | 39.06*  | 0                             |
| 30     | 5.47      | 19.48   | 13.62                         |
| 60     | 7.94      | 17.76   | 14.18                         |
| 90     | 9.48      | 17.14   | 15.25                         |
| 120    | 10.95     | 16.94   | 15.39                         |
| 180    | 13.41     | 16.74   | 15.53                         |
| 240    | 15.49     | 16.65   | 15.59                         |
| 312    | 17.66     | 16.50   | 15.69                         |
| 480    | 21.91     | 16.30   | 15.83                         |
| 1200   | 34.64     | 15.93   | 16.09                         |

\* 此の 時間=0 なる時の壓は送入した水素の量から計算したものである。

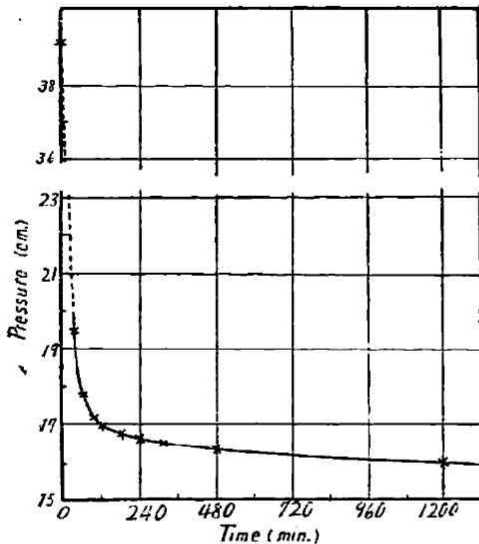
第1表の数値に據り時間と壓との曲線を描けば第1圖の如く、この関係は一層明瞭になる。

即ち始めの 1—2 時間は壓の減少が激しく、其の後は急に緩徐となり、此の緩徐なる減少は 20 時間に及ぶ。若し測定を繼續すれば、數十時間を経るも尙止まないことを見るのである。かくの如く還元ニッケルに接する水素が次第に減少する原因として考へ得られる主なるものは次の六つである。

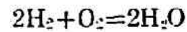
1) 水素が容器の壁を透して逃ること。

—(原 報)—

Fig. 1



2) 水素が微量の酸素を含んで居て、次の如き反応を起すこと。



3) 還元ニッケルが少量の酸化ニッケルを含んで居て

酸化ニッケル + 水素

= 水 + ニッケル

なる反応を起し、できた水が凝縮するか、還元ニッケルに吸着されるかすること。

4) 水素が還元ニッケルに溶解してゆくこと。

5)  $\text{Ni}_x\text{H}_y$  なる化合物を生じ、此のものの體積が  $\frac{1}{2}y\text{H}_2$  の體積より小さいこと。

6) 吸着に時間を要すること。

以下これ等六つの原因に就て少しく考察して見ようと思ふ。先づ

1) に就ては容器の項に於て述べた様に、豫備實驗に於て既に此のことの無いのを確めてある。

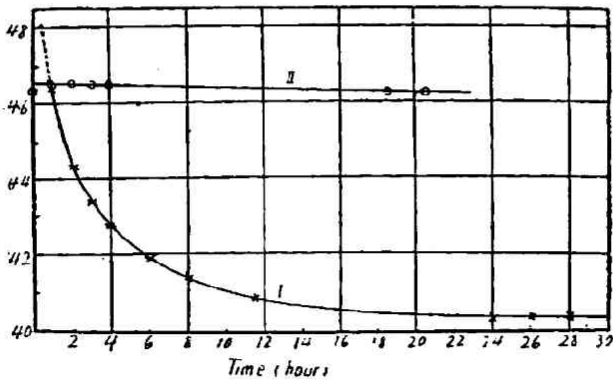
2) の原因に因るものであれば、水素を送つてから 20 數時間を経た後、容器内の氣體を始めと同様の水素を以て置換し、且其の壓を始めと同様にすれば、再び同様な形式を以て壓が減少しなければならない。然るに實驗の結果は第 2 表に記すが如く、全くこれを否定するのである。故に 2) の原因に因るものと認めることはできない。第 2 圖は第 2 表の數値を圖示したものである。

(12) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

TABLE II.

|    |                                                                                                                                          | 圧 (cm.) | 時間 (時間) |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| I  | 試料 { 5.8532 g の酸化ニッケルを<br>350° で 24 時間<br>400° で 10 時間<br>還元したもの<br>脱着.....300° で 1 時間<br>容器の容積.....31.27 c.c.<br>吸収温度.....300°          | —       | 0       |
|    |                                                                                                                                          | 46.44   | 1       |
|    |                                                                                                                                          | 44.35   | 2       |
|    |                                                                                                                                          | 43.40   | 3       |
|    |                                                                                                                                          | 42.80   | 4       |
|    |                                                                                                                                          | 41.94   | 6       |
|    |                                                                                                                                          | 41.35   | 8       |
|    |                                                                                                                                          | 40.87   | 11.5    |
|    |                                                                                                                                          | 40.29   | 24      |
|    |                                                                                                                                          | 40.34   | 26      |
|    |                                                                                                                                          | 40.34   | 28      |
| II | 上の実験の直後 300° に保ちた<br>まゝ、圧に變化なき様注意して、<br>容器内に約 1 立の水素を通じて<br>(これに約 1 時間を要した)、水<br>素を全部新しいものに置き換<br>へた。後上の実験と同じ圧迄水<br>素を入れ、再び圧の變化を讀ん<br>だ。 | 46.39   | 0       |
|    |                                                                                                                                          | 46.50   | 1       |
|    |                                                                                                                                          | 46.52   | 2       |
|    |                                                                                                                                          | 46.52   | 3       |
|    |                                                                                                                                          | 46.52   | 4       |
|    |                                                                                                                                          | 46.29   | 18.5    |
|    |                                                                                                                                          | 46.30   | 20.5    |

Fig. 2



—(原 報)—

3) の原因に因るものであれば高温度に於て長時間還元した試料に就ては、かやうな現象を認め得ない譯である。然るに事實はこれに反して同様な形式の壓の減少を見るのである。今其の一例を記せば第3表の如く、第3表の数値を圖示すれば第3圖の如くである。即ち原因 3) も亦肯定することはできない。

TABLE III.

試料……5.2919 g. の酸化ニッケルを還元したもの

還元は 300° にて 24 時間

350° にて 10 "

400° にて 10 "

450° にて 10 "

500° にて 10 "

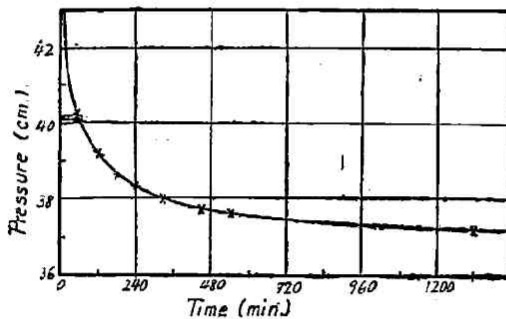
合計 64 時間。

脱着……300° にて 1 時間

吸収温度……250°, 容器の容積……20.176 c.c.

| 壓 (cm.) | 時 間(分) | 壓 (cm.) | 時 間(分) |
|---------|--------|---------|--------|
| 40.19   | 60     | 38.07   | 330    |
| 39.19   | 120    | 37.81   | 450    |
| 38.63   | 180    | 37.65   | 540    |
| 38.39   | 240    | 37.21   | 1320   |

Fig. 3



4) 還元ニッケルの粒子の大きさに照して吸収時間が餘り長くない間は、水素が其の表面から溶け込んで行く割合は略一定であると考えることができる。然る時は始めから  $t$  時間迄に溶け込んだ水素の全量  $S$  と  $t$  との間には次の如き

1)  
関係がある。

1) Ward, Proc. Roy. Soc. London, A. 133 (1931) 522.

## (14) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

$$S = 2aC_s \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

但し  $a$  は各吸着體個有の恒数

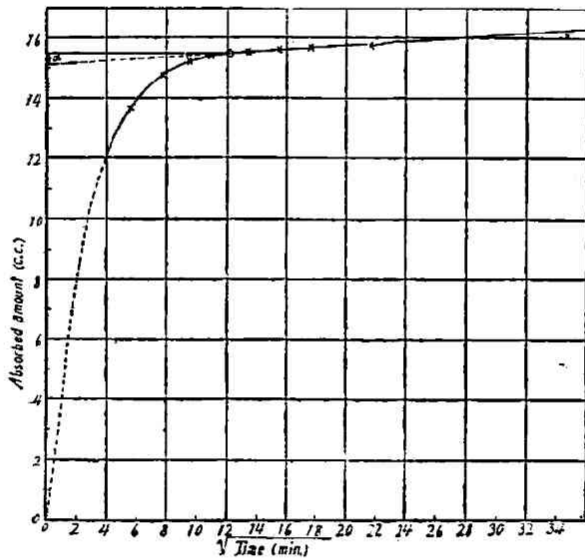
$D$  は氣體の擴散恒数

$C_s$  は氣體表面の氣體の濃度 (これは各實驗毎に殆ど一定である)

即ち  $S \propto \sqrt{t}$

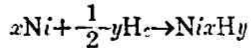
諸今問題として居る吸収が、此の式と如何なる關係にあるかを見るために、第1表の数値に就て  $S$  と  $\sqrt{t}$  との曲線を描いて見る。(第4圖)

Fig. 4



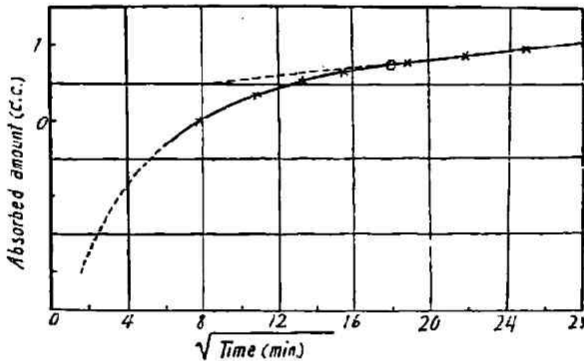
然る時は曲線の前半は弧となり、後半は直線となる。依つて後半の直線となる部分は、溶解に依る吸収と認め得られるけれども、前半に於ては溶解の外に、より早く水素を吸収し、しかも比較的短時間で止む現象があるものと推定される。茲に於て著者は後半の水素吸収は溶解に依るものと認め、前半の急な吸収のみを問題として次の項に送らうと思ふ。

5) の原因に就て見るに若し



なる反應に原因するものであれば、第四圖反應速度は温度の函数で、低温程遅いのが普通であるから、此の反應が終つて水素吸収が止むに至る迄の時間は、低温の吸収程長い譯である。即ち前項に述べたる所に據つて、 $S$  と  $\sqrt{t}$  との曲線に於て、前半の弧の部分から後半の直線の部分に移る點に至る迄の時間は、低温の吸収程長い譯である。然るに事實は正にこれに反して、低温の吸収程此の點に至る迄の時間が短いこと、 $300^\circ$  の吸収の第5圖と  $0^\circ$  の吸収の第4圖に就て見れば明白である。但し第5圖は第2表の吸収例より計算したものである。

Fig. 5



即ち此の 5) の原因も亦否定されなければならない。

6) 猶最後に残つた原因は吸収が平衡に達するに時間を要することである。併し吸着が單なる表面現象と考へれば、それが平衡に達するに長い時間を要するといふことは、他の類似の現象例へば液体と其の蒸氣との平衡等に徴して、了解し難い所である。茲に於て著者は吸着を分ちて二となし、其の一は液体と其の蒸氣との平衡に於けるが如く、短時間にして平衡に達し得る單なる表面現象か、或ひ

## (16) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

はそれに近い現象で、其の二は其の一に比すればやゝ複雑なる現象で、平衡に達するに比較的長い時間を要するものと想定する。けれども今の所著者は一つの吸着に於て、其の何れの部分迄が、著者の所謂第一の吸着で、何れの部分が第二の吸着であるかを明かにした實驗結果を持たない。此の點に就ては尙實驗と考察とを進めて見たい希望を持つて居る。以後此の第一報に於て云ふ吸着は總て此の第一の吸着と第二の吸着との和を指すものである。

これを要するに還元ニッケルの水素吸収は、吸着と溶解との二つで、吸着は溶解に比すれば短時間に於て其の平衡に達し、溶解は相當に長い時間繼續するものであるとの結論を得るのである。

## 〔IV〕 吸着量の求め方

吸収速度の項に於て述べた様に、還元ニッケルの水素吸収は、吸着と溶解との二つで、吸収量( $S$ )と時間の平方根( $\sqrt{t}$ )との曲線から、吸着が平衡に達した點を認知することができる。それ故此の點迄の全吸収量から、此の點迄の全溶解量を控除すれば、吸着の全量を知ることができる。今溶解量と時間との關係が直線となると云ふ事實が、近似的に吸収の最初からあるものとすれば、此の直線を延長して、吸収量の軸を切る點の吸収量は、溶解した量を控除した吸収量、即ち全吸着量である。(第4圖参照)

## 〔V〕 實驗の結果

脱着した還元ニッケルを先に述べた容器の中に置き、これに既知量の水素を送つて密閉し、其の壓の變化を読む。この數値に依つて吸収量と時間の平方根との曲線を描き、前項の方法に依つて吸着量を求めた。かくの如くして得たる種々の平衡壓に於ける吸着量は第4表の如くである。

---

1) Ward, Proc. Roy. Soc. London, A. 133. (1931) 522.

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

(17)

TABLE IV.

試料……5.4662 g. の酸化ニッケルを還元したもの。

還元は 300° にて 24 時間, 400° にて 10 時間。

脱着……400° にて 1 時間。

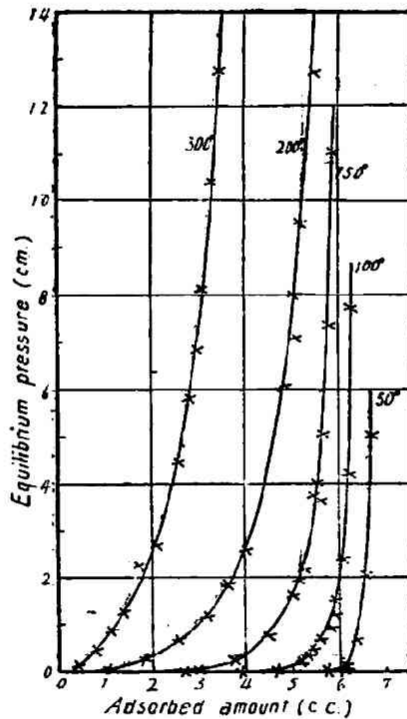
| 吸着の温度 | 平衡圧 (cm.) | 吸着量 (c.c.) | 平衡圧 (cm.) | 吸着量 (c.c.) |
|-------|-----------|------------|-----------|------------|
| 300°  | 0.11      | 0.43       | 4.74      | 2.49       |
|       | 0.42      | 0.82       | 5.80      | 2.78       |
|       | 0.86      | 1.15       | 6.81      | 2.91       |
|       | 1.33      | 1.35       | 8.14      | 2.99       |
|       | 2.22      | 1.66       | 10.42     | 3.21       |
|       | 2.61      | 2.07       | 12.75     | 3.42       |
| 200°  | 0.02      | 1.03       | 6.09      | 4.81       |
|       | 0.25      | 1.78       | 7.08      | 5.04       |
|       | 0.62      | 2.48       | 7.98      | 4.96       |
|       | 1.18      | 3.18       | 9.51      | 5.11       |
|       | 1.82      | 3.59       | 12.70     | 5.48       |
|       | 2.57      | 3.98       | 14.43     | 5.57       |
| 150°  | 0.00      | 2.82       | 3.68      | 5.50       |
|       | 0.04      | 2.96       | 3.76      | 5.37       |
|       | 0.20      | 3.79       | 3.98      | 5.48       |
|       | 0.78      | 4.48       | 5.10      | 5.62       |
|       | 1.58      | 4.96       | 7.31      | 5.73       |
|       | 1.91      | 5.08       | 11.06     | 5.82       |
|       | 2.22      | 5.13       |           |            |
| 100°  | 0.00      | 3.82       | 0.94      | 5.83       |
|       | 0.03      | 4.61       | 1.19      | 5.90       |
|       | 0.20      | 5.17       | 1.53      | 5.87       |
|       | 0.32      | 5.34       | 2.34      | 6.03       |
|       | 0.45      | 5.41       | 4.21      | 6.18       |
|       | 0.71      | 5.61       | 7.73      | 6.27       |



## ( 18 ) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

|     |      |      |      |      |
|-----|------|------|------|------|
| 50° | 0.00 | 5.73 | 0.68 | 6.35 |
|     | 0.01 | 6.01 | 2.06 | 6.54 |
|     | 0.09 | 6.11 | 5.02 | 6.62 |
|     | 0.20 | 6.12 |      |      |

Fig. 6



第6圖は第4表を圖示した等溫線である。尙第4表の數値に就て平衡壓及び吸着量の對數を二つの軸に取つて曲線を描けば、其の曲線は直線となつて、此の吸着等溫線は Freundlich の吸着式  $x=ap^{\frac{1}{n}}$  と同じ形をとることが示される (第7

Fig. 7

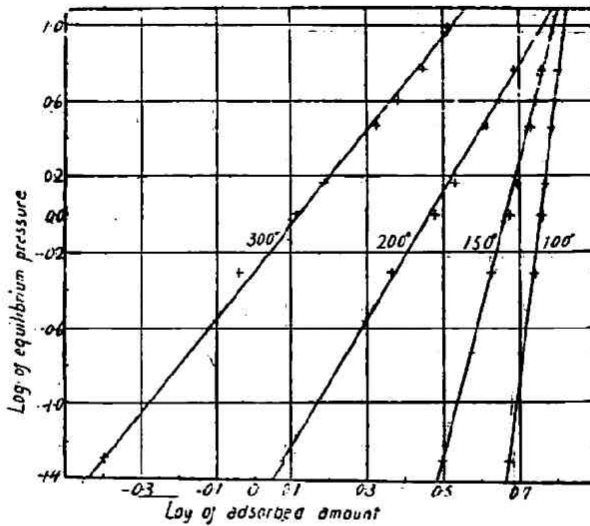


圖)。依つて此の直線に就て Freundlich の式の恒数を求めれば第5表の如くである。表中  $m$  は恒数  $a$  から、平衡壓 1 cm. なる時、1 g. の還元ニッケルに對する水素の吸着量を計算したものである。此の計算にあたつては、NiO なる組成の酸化ニッケルが還元されて Ni となるものとした。

TABLE V.

| 吸着温度 | $n$  | $a$  | $m$ (c.c.) |
|------|------|------|------------|
| 300° | 2.50 | 1.32 | 0.31       |
| 200° | 2.44 | 2.89 | 0.68       |
| 150° | 8.2  | 4.55 | 1.06       |
| 100° | 18.0 | 5.63 | 1.32       |

Freundlich の吸着式の外廣く用ひられるものに Langmuir の吸着式がある。けれどもこゝに得た吸着等温線は、Freundlich の式に適合することを見たのであ

## (20) (飯島俊一郎) 還元ニツケルの水素吸着に就て (第一報)

るから、兩式の性質上 Langmuir の式にはよく適合しないことが明かである。依つてこれと比較することは省略する。

## 〔VI〕 吸 着 熱

上の吸着等温線より, Clausius-Crapayron の式を用ひて吸着熱を計算した。此の計算にあつては壓として, 比較的相近き二つの温度に於て, 同量の水素を吸着してゐる場合の平衡壓を採用した。計算に用ひた數値は第 6 表の如く, 計算の結果は第 7 表の如くである。

TABLE VI.

| 温 度  | 平 衡 壓 (cm.)    |                |                |
|------|----------------|----------------|----------------|
|      | 4.0c.c. を吸着した時 | 4.5c.c. を吸着した時 | 5.0c.c. を吸着した時 |
| 200° | 2.63           | 4.30           | 8.20           |
| 150° | 0.31           | 0.78           | 1.69           |
| 100° | 0.00           | 0.03           | 0.11           |

TABLE VII.

| 二つの温度     | 吸 着 熱 (cal.)   |                |                |
|-----------|----------------|----------------|----------------|
|           | 4.0c.c. を吸着した時 | 4.5c.c. を吸着した時 | 5.0c.c. を吸着した時 |
| 150°—200° | 17000          | 13550          | 12580          |
| 100°—150° |                | 20420          | 17120          |
| 100°—200° |                | 17400          | 15110          |
| 平 均       | 17000          | 17120          | 14930          |

全平均 16350 cal.

こゝに得た吸着熱は他の研究者等が、間接に或ひは直接に求めた吸着熱 10000

- |                       |                   |     |        |       |
|-----------------------|-------------------|-----|--------|-------|
| 1) Beebe, Taylor,     | J. Am. Chem. Soc. | 46  | (1924) | 43.   |
| Fryling,              | J. Phys. Chem.    | 30  | (1926) | 818.  |
| Taylor, Kistiakowsky, | Z. Physik. Chem.  | 125 | (1927) | 341.  |
| Kistiakowsky 等        | J. Am. Chem. Soc. | 49  | (1927) | 2200. |

## (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報) (21)

—20000 cal. と大體に於て一致して居る。けれども實驗試料は著者が使用したものと、他の研究者等が使用したものととは相等しくない。即ち著者の試料は、前述の如く 300° で還元した後、更に 400° で還元したものであるが、他の研究者の試料はたゞ 300° 附近の温度で還元したものである。

諸高温で處理した還元ニッケルは、活性に富んだ部分を失ふものと考へられるから、其の吸着熱は當然小さくしなければならない。然るに著者はこゝに高温に處理した試料に就て 16350 cal. を得た。依つて高温に處理しない試料に就ての吸着熱は、これよりも大きくなければならないから、他の研究者等の値は 20000 cal. に近いものが正しいと推察される。

尙此の吸着熱は、一定量の還元ニッケルが、水素を多量に吸着した場合程小さいと云ふ結果を得たのであるが、これはニッケルの表面に、活性を異にする種々なる部分が存在することを明示するものである。

## 〔VII〕 空氣に觸れた還元ニッケルの水素吸着

前實驗に用いた試料を、400° で1時間脱着した後、同温度で空氣を 1.3 cm. の壓を送り、2 分の後空氣を排除したものに就て、同様に水素の吸着量を測定した結果は第8表及び第8圖の如くである。此の空氣排除の温度は 400°、時間は1時間である。

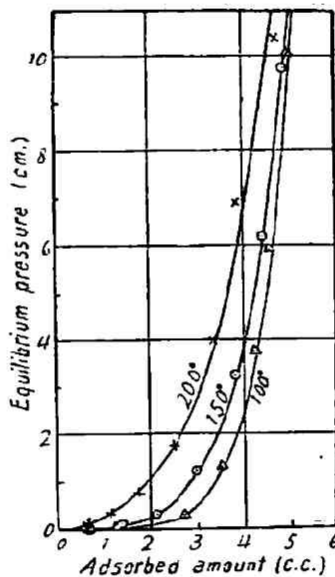
TABLE VIII.

| 吸着温度 | 平衡壓 (cm.) | 吸着量 (c.c.) | 平衡壓 (cm.) | 吸着量 (c.c.) |
|------|-----------|------------|-----------|------------|
| 200° | 0.10      | 0.63       | 4.00      | 3.39       |
|      | 0.32      | 1.15       | 6.91      | 3.88       |
|      | 0.76      | 1.72       | 10.39     | 4.75       |
|      | 1.74      | 2.51       |           |            |
| 150° | 0.01      | 0.66       | 3.29      | 3.81       |
|      | 0.10      | 1.38       | 6.21      | 4.43       |

## (22) (飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報)

|      |      |      |       |      |
|------|------|------|-------|------|
|      | 0.30 | 2.14 | 9.74  | 4.90 |
|      | 1.23 | 3.00 |       |      |
| 100° | 0.00 | 0.46 | 3.74  | 4.34 |
|      | 0.08 | 1.26 | 5.93  | 4.56 |
|      | 0.27 | 2.73 | 10.05 | 4.94 |
|      | 1.31 | 3.55 |       |      |

Fig. 8.



## 〔VIII〕 空気に触れた還元ニッケルの吸着熱

上の試料の吸着熱を前と同様にして計算した。計算に使用した数値及び計算の結果は夫々第9表及び第10表の如くである。

(飯島俊一郎) 還元ニッケルの水素吸着に就て (第一報) (23)

TABLE IX.

| 温 度  | 平 衡 圧 (cm.)     |
|------|-----------------|
|      | 3.0 c.c. を吸着した時 |
| 200° | 2.80            |
| 150° | 1.25            |
| 100° | 0.44            |

TABLE X.

| 二つの温度     | 吸 着 熱 (cal.) |
|-----------|--------------|
| 150°—200° | 6412         |
| 100°—150° | 6537         |
| 100°—200° | 6488         |
| 平 均       | 6479         |

かくの如く空気に觸れた還元ニッケルの吸着熱が、著しく小さいことは、活性に富んだ部分即ち多量に吸着熱を發生する部分が、先づ汚染されることを示し、且一旦ニッケルに附着した酸素は、容易に除くことができないものであることを示すものである。

## 〔IX〕 要 約

1) 還元ニッケルの水素吸収の速度を論じて、此の水素吸収は吸着と溶解とであり、尙吸着は之を分つて二つとすることができると推論し、これに第一の吸着第二の吸着と假りに名をつけた。

2) 低壓に於ける還元ニッケルの水素吸着量を特に詳細に測定して、吸着等温線を造つた。

3) 還元ニッケルの吸着熱を計算して、還元ニッケルの表面には活性を異にする種々なる部分があることを一層明かにした。

4) 空気に觸れた還元ニッケルの吸着等温線を造り、且其の吸着熱を計算して新しい還元ニッケルに比し著しく小さい値を得た。

本研究をなすに當つて懇篤なる御指導を賜はつた恩師堀場信吉教授及び理化学研究所に於て實驗を行ふの機会を與へられ且種々貴重なる御助言を忝ふした恩師和田猪三郎教授に厚く謝意を表します。

—(原 報)—